

说明书

非水电解质二次电池正极活性材料和 含该物质的二次电池

5

发明领域

本发明涉及用于非水电解质二次电池的正极活性材料和含有这种正极活性材料的非水电解质二次电池。

10

发明背景

近些年，便携式电子设备的尺寸和重量明显减小。随着这种趋势，就需要减小作为电源的二次电池的尺寸和重量。为了满足这种需要，已经研制了各种各样的二次电池。现在，包括由层状锂钴复合氧化物作为正极活性材料制成的正极的锂离子电池由于具有高的工作电压和高的能量密度，因此适用于上述目的并且已经广泛使用。锂钴复合氧化物非常少，价格昂贵。因此，作为构成锂钴复合氧化物的正极活性材料，已经建议采用锂锰复合氧化物或锂镍复合氧化物。

15

20

然而，锂锰复合氧化物的缺点在于其理论容量密度低并随着充放电循环显出大的容量降低。另外，锂镍复合氧化物虽然具有最高的理论容量密度，但是其缺点在于具有较差的循环寿命和热稳定性。包括摩尔比不完全是化学计量的锂的锂镍复合氧化物可以容易地具有不完全的六边形结构，此结构具有嵌入 Li 层位点的 Ni 元素，因此容易造成循环寿命性能的恶化。

25

在大尺寸电池的情况下，当由于短路、错误使用等导致大电流流动时，电池温度突然升高，很可能导致可燃的液体电解质或其分解气体流到外面，甚至可能点燃。特别当锂镍复合氧化物用作正极活性材料，当由于热稳定性变差而被充电时，在高温释放氧气。这样，担心引起电极与液体电解质的突然反应而导致电池热散失以及点燃 / 破

30

(正极活性材料的制备)

对于用于正极活性材料的原料, 由组成式 $\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{CO}_3$ (其中 b 和 c 在大于 0 至小于 1 之间变化 ($0 < b < 1$; $0 < c < 1$)) 表示的混合碳酸盐与氢氧化锂混合。混合物在氧气中以表 1 中列出的温度烧结 24 小时, 然后磨碎以获得表 1 中列出的由组成式 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 表示的锂镍复合氧化物。由 X-射线衍射分析的结果证实了这些复合氧化物的很多具有六边形结构。然后, 通过 ICP 发射光谱学对这些复合氧化物的组成进行定量分析。结果在表 1 中按照复合氧化物的组成公式列出。

随后, 作为原料, 混合碳酸锂和四氧化钴。混合物在空气中以 800°C 的温度烧结 24 小时, 然后磨碎以获得由组成式 LiCoO_2 表示的锂钴复合氧化物 (对比例 12)。由 X-射线衍射分析的结果证实了这些锂钴复合氧化物具有六边形结构。

由此制备的所有正极活性材料具有 $11.0\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径 D_{50} 和 $0.60\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。为了测定平均颗粒直径 D_{50} , 通过激光衍射分散方法测量了颗粒的体积分布。然后测定相应于 50% 体积的平均颗粒直径 D_{50} 。通过 N_2 气吸附法测量 BET 表面积。

(正极和试验电池的制备)

将 N-甲基-2-吡咯烷酮添加到由 87% 的上述正极活性材料、5% 重量的乙炔黑和 8% 重量的聚偏二氟乙烯混合而成的正极混合物中, 以制备有粘性的材料。用这些粘性材料填充孔隙率为 90% 的发泡铝, 以 150°C 的温度在真空中烘干以使 N-甲基-2-吡咯烷酮完全蒸发, 然后压模。

将由此压模的具有 2.25cm^2 的电极面积的正极、相对电极和参考电极放入玻璃槽中。然后将玻璃槽中注入非水液体电解质中以形成试

验电池，其中上述非水液体电解质是将 1mol/L 的 LiClO_4 溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的 1/1(vol/vol)的混合液中获得的。

(正极活性材料的放电容量的测量)

5 将此试验电池以 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流充电到 4.3V (对于锂金属)，然后以 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流放电到 3.0V。然后测量此时的放电容量。然后计算每克正极活性材料的容量密度。计算结果在表 1 中列出。

10 将此试验电池以 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流充电到 4.3V (对于锂金属)，然后以 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流放电到 3.0V。然后测量此时的放电容量。在这些条件下，重复进行充放电。在充放电 50 次循环之后，测量试验电池的放电容量。通过放电容量除以最初放电容量计算出容量保持率。

15 表 1

正极活性 材料种 类	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$				衍射峰值 强度比 R	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	容量密度 (mAh/g)	放电容量 保持率(%)
	a	b	c	b+c				
实施例 1	1.00	0.09	0.18	0.27	0.499	800	170	82
实施例 2	1.00	0.20	0.18	0.38	0.496	800	170	91
实施例 3	1.00	0.30	0.19	0.49	0.496	800	160	90
实施例 4	1.00	0.09	0.29	0.38	0.493	800	155	88
实施例 5	1.00	0.20	0.29	0.49	0.491	800	156	91
实施例 6	1.02	0.15	0.30	0.45	0.495	800	160	80
实施例 7	1.04	0.14	0.31	0.45	0.489	1000	161	85
实施例 8	1.05	0.15	0.30	0.45	0.489	900	160	89
实施例 9	1.07	0.16	0.29	0.45	0.454	1000	161	91
实施例 10	1.08	0.15	0.30	0.45	0.469	900	161	93
实施例 11	1.09	0.05	0.15	0.20	0.493	900	185	81
实施例 12	1.08	0.05	0.25	0.30	0.482	900	165	83